

PRODUCTION OF LITHIUM MANGANESE COMPOUND OXIDE FOR ANODE ACTIVE MATERIAL OF LITHIUM SECONDARY BATTERY

Patent number: JP2000264637
Publication date: 2000-09-26
Inventor: NAKANO HIDEYUKI; SASAKI ITSUKI; UKIYOU YOSHIO
Applicant: TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC
Classification:
- **international:** C01G45/00; C01G49/00; C01G51/00; C01G53/00; H01M4/04; H01M4/58; H01M10/40
- **european:**
Application number: JP19990076341 19990319
Priority number(s):

Abstract of JP2000264637

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve a service capacity and charge-discharge recycle behavior by formulating an aqueous solution of a nitrate obtained by dissolving a Mn-containing nitrate in water with an aqueous solution of H₂O₂ of Li-containing hydroxide to precipitate a compound oxide precursor of layer rock salt structure and dehydrating the precursor under reduced pressure.

SOLUTION: An aqueous solution of a nitrate obtained by dissolving a compound of the formula: Me(NO₃)_m in water is formulated with an aqueous solution of H₂O₂ of a hydroxide obtained by dissolving a compound of the formula AOH in an aqueous solution of H₂O₂ in a molar ratio of Me/A of 1:2 to 1:10 to precipitate a compound oxide precursor of layer rock salt structure of the formula: A_xMeO₂·nH₂O. The compound oxide precursor is filtered and separated, washed with water, dried at 50-120 deg.C for 60-180 minutes, dehydrated under ≤10 mmHg reduced pressure at 80-200 deg.C for ≥4 hours to give a lithium manganese compound oxide of the formula: A_xMeO₂ (A: one or more selected from Mn, Li, Co, Fe, Al and Ti and contains Mn; m is the valence of Me; A is a Li-containing alkali metal; 0.1 ≤ n ≤ 1).

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-264637

(P2000-264637A)

(43) 公開日 平成12年9月26日 (2000.9.26)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マコト (参考)

C 0 1 G 45/00

C 0 1 G 45/00

4 G 0 0 2

49/00

49/00

A 4 G 0 4 8

51/00

51/00

A 5 H 0 0 3

53/00

53/00

A 5 H 0 1 4

H 0 1 M 4/04

H 0 1 M 4/04

A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平11-76341

(22) 出願日

平成11年3月19日 (1999.3.19)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72) 発明者 中野 秀之

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 佐々木 巖

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

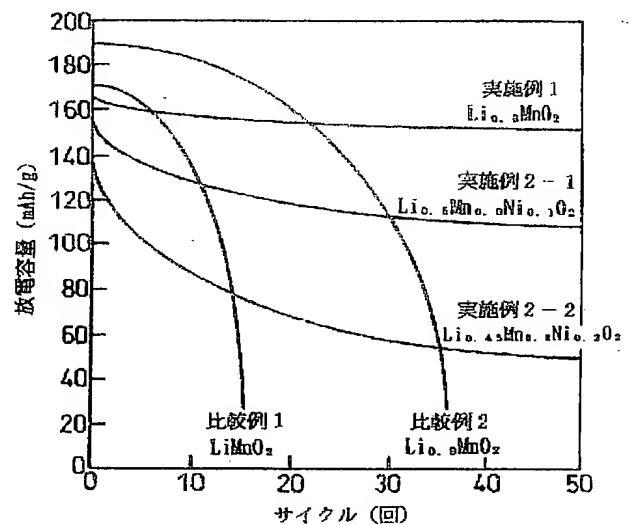
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池正極活物質用リチウムマンガン複合酸化物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 放電容量、充放電サイクル特性の良好なりチウム二次電池を構成することのできる正極活物質用リチウムマンガン複合酸化物を、簡便に製造できる方法を提供する。

【解決手段】 規則配列層状岩塩構造リチウムマンガン複合酸化物の製造方法を、マンガン源あるいはマンガンおよびマンガンサイトを置換可能な他元素源となる硝酸塩水溶液と、リチウム源またはリチウムおよびリチウムサイトを置換可能なアルカリ金属元素源となる水酸化物の H_2O_2 水溶液とを混合し、溶液反応によって、水和水を含む複合酸化物前駆体を析出させる析出工程と、この複合酸化物前駆体から減圧脱水により水和水を除去する減圧脱水工程とから構成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 $\text{Me}(\text{NO}_3)_m$ (Me は Mn 、 Ni 、 Co 、 Fe 、 Al 、 Ti から選ばれる1種以上であってすくなくとも Mn を含む、 m は Me の価数に応じた値)を水に溶解させた硝酸塩水溶液と、 AOH (A はアルカリ金属であって少なくとも Li を含む)を H_2O_2 水溶液に溶解させた水酸化物 H_2O_2 水溶液とを、 $\text{Me}:\text{A}$ がモル比で $1:2\sim 1:10$ の割合となるように混合させ、組成式 $\text{A}_x\text{MeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0.1 \leq n \leq 1$)で表される層状岩塩構造の複合酸化物前駆体を析出させる前駆体析出工程と、前記前駆体を減圧脱水し、組成式 A_xMeO_2 で表される層状岩塩構造のリチウムマンガン複合酸化物を得る減圧脱水工程と、を含んでなるリチウム二次電池正極活物質用リチウムマンガン複合酸化物の製造方法。ただし、 $0 < x \leq 1$ とする。

【請求項2】 前記 Me は Mn のみからなりかつ前記 A は Li のみからなり、前記複合酸化物前駆体は組成式 $\text{Li}_x\text{Mn}(\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ で表され、かつ前記リチウムマンガン複合酸化物は組成式 Li_xMnO_2 で表される請求項1に記載のリチウム二次電池正極活物質用リチウムマンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項3】 前記 A は Li のみからなり、前記硝酸塩水溶液は、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ と $\text{Me}'(\text{NO}_3)_{m'}$ (Me' は Ni 、 Co 、 Fe 、 Al 、 Ti から選ばれる1種以上、 m' は Me' の価数に応じた値)とを Mn と Me' とのモル比が $1-y:y$ となるように溶解して調製され、前記複合酸化物前駆体は組成式 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Me}'_y\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で表され、かつ前記リチウムマンガン複合酸化物は組成式 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Me}'_y\text{O}_2$ で表される請求項1に記載のリチウム二次電池正極活物質用リチウムマンガン複合酸化物の製造方法。ただし、 $0 < y \leq 0.5$ とする。

【請求項4】 前記 Me は Mn のみからなり、前記水酸化物 H_2O_2 水溶液は、 LiOH と $\text{A}'\text{OH}$ (A' は Li を除くアルカリ金属から選ばれる1種以上)とを Li と A' とのモル比が $1-z:z$ となるように溶解して調製され、前記複合酸化物前駆体は組成式 $(\text{Li}_{1-z}\text{A}'_z)_x\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で表され、かつ前記リチウムマンガン複合酸化物は組成式 $(\text{Li}_{1-z}\text{A}'_z)_x\text{MnO}_2$ で表される請求項1に記載のリチウム二次電池正極活物質用リチウムマンガン複合酸化物の製造方法。ただし、 $0 < z \leq 0.2$ とする。

【請求項5】 前記硝酸塩水溶液は、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ と $\text{Me}'(\text{NO}_3)_{m'}$ (Me' は Ni 、 Co 、 Fe 、 Al 、 Ti から選ばれる1種以上、 m' は Me' の価数に応じた

値)とを Mn と Me' とのモル比が $1-y:y$ となるように溶解して調製され、

前記水酸化物 H_2O_2 水溶液は、 LiOH と $\text{A}'\text{OH}$ (A' は Li を除くアルカリ金属から選ばれる1種以上)とを Li と A' とのモル比が $1-z:z$ となるように溶解して調製され、

前記複合酸化物前駆体は組成式 $(\text{Li}_{1-z}\text{A}'_z)_x\text{Mn}_{1-y}\text{Me}'_y\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で表され、かつ前記リチウムマンガン複合酸化物は組成式 $(\text{Li}_{1-z}\text{A}'_z)_x\text{Mn}_{1-y}\text{Me}'_y\text{O}_2$ で表される請求項1に記載のリチウム二次電池正極活物質用リチウムマンガン複合酸化物の製造方法。ただし、 $0 < y \leq 0.5$ 、 $0 < z \leq 0.2$ とする。

【請求項6】 前記 Me' は Ni である請求項3または請求項5に記載のリチウム二次電池正極活物質用リチウムマンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項7】 前記 A' は K である請求項4または請求項5のいずれかに記載のリチウム二次電池正極活物質用リチウムマンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項8】 前記 Me' は Ni でありかつ前記 A' は K である請求項5に記載のリチウム二次電池正極活物質用リチウムマンガン複合酸化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウムイオンの吸蔵・放出現象を利用したリチウム二次電池の正極活物質となるリチウムマンガン複合酸化物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 携帯電話、パソコン等の小型化に伴い、エネルギー密度の高い二次電池が必要とされ、通信機器、情報関連機器の分野では、リチウム二次電池が広く普及するに至っている。また、資源問題、環境問題から、自動車の分野でも電気自動車に対する要望が高まり、安価であってかつ容量が大きく、サイクル特性が良好なリチウム二次電池の開発が急がれている。

【0003】 現在、リチウム二次電池の正極活物質には、4V級の二次電池を構成できるものとして、規則配列層状岩塩構造の LiCoO_2 が採用されるに至っている。 LiCoO_2 は、合成が容易でかつ取り扱いも比較的容易であることに加え、充放電サイクル特性において優れることから、 LiCoO_2 を正極活物質に使用する二次電池が主流となっている。

【0004】 ところが、コバルトは資源量として少なく、 LiCoO_2 を正極活物質に使用した二次電池では、自動車用電池をにらんだ将来の量産化、大型化に対応しにくく、また価格的にも極めて高価なものにならざるを得ない。そこでコバルトに代えて、比較的資源として豊富でありかつ安価なマンガンを構成元素として含む、リチウムマンガン複合酸化物を正極活物質に採用する試みがされている。

【0005】リチウムマンガン複合酸化物のなかでよく知られているのが、組成式 LiMn_2O_4 で表されるスピネル構造のものである。このスピネル構造の LiMn_2O_4 は、正極活物質として、4V級のリチウム二次電池を構成することができるものの、理論放電容量密度が 148mAh/g であり、 LiCoO_2 の 274mAh/g と比較して小さい。

【0006】このスピネル構造 LiMn_2O_4 と同様に期待されるものとして、組成式 LiMnO_2 で表され、 LiCoO_2 と同じ結晶構造である規則配列層状岩塩構造のリチウムマンガン複合酸化物である。層状岩塩構造の LiMnO_2 は、理論放電容量密度が 286mAh/g であり、スピネル構造の LiMn_2O_4 と比較して大きい。ため、有効な正極活物質となり得る。 LiMnO_2 は、斜方晶系のジグザグ層状構造のものが良く知られ、層状岩塩構造のものは合成法が確立していなかった。ところがその後研究が進み、例えば、以下に挙げる方法によって層状岩塩構造のものが合成されるに至った。

【0007】(1) KMnO_4 を出発原料として、2回のイオン交換反応を経て LiMnO_4 を調整し、これを硝酸酸性雰囲気下、 160°C で、3、5日間水熱熱処理を行い $\text{Li}_x\text{MnO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ を合成し、次いで 150°C で脱水処理して Li_xMnO_2 を合成する方法 (J. Electrochem. Soc., 144, 64 (1997))

(2) MnO_2 と NaOH とをアルゴン雰囲気中、 700°C で反応させて得られた NaMnO_2 を、非水溶媒中で LiCl でイオン交換して Li_xMnO_2 を合成する方法 (Nature, 381, 499 (1996))

(3) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ と $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 水溶液とを混合して $\text{Li}_x\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を合成する方法 (J. Ceramic Soc. Japan, 104, 897 (1996)) である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記(1)の方法は、多段反応であり煩雑な工程を経なければならず、また、各工程での溶液の調整に精度が要求され、実用的な方法とはなり得ない。さらに、得られた Li_xMnO_2 を正極活物質としたリチウム二次電池は、充放電サイクル試験の結果、サイクル特性が満足できるものとはならなかった。このことは、層状岩塩構造の結晶となっている Li_xMnO_2 が、スピネル構造に転移することに起因するものと考えられる。

【0009】また、上記(2)に示す方法は、前駆体である NaMnO_2 の合成において、 MnO_2 と NaOH との混合比に精度を要求されるとともに、非水系でのイオン交換反応が要求されるため、製造コストの増加につながるものとなっていた。また、この方法で合成された Li_xMnO_2 は、正極活物質として用いた場合 270mAh/g 程度の放電容量を示すとされているが、充放電サイクル試験 10 サイクル目で、放電容量が初期容量の 50% 以下に低減するものとなり、結晶構造の安定性に問

題を有するものであった。

【0010】上記(3)に示す方法は、1段の反応で合成できる点で優れているが、合成されたものは、組成式 $\text{Li}_x\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で表されるように、結晶中に水和水を含み、やはり、正極活物質に用いてリチウム二次電池を構成した場合、この電池も、充放電サイクル特性において満足できるものとはならなかった。層状岩塩構造リチウムマンガン複合酸化物は、正極活物質として用いる場合、組成式 LiMnO_2 で表されるものばかりではない。正極活物質としての特性 (例えば、結晶構造の安定化、充放電平均電圧、エネルギー密度等) を改善するために、結晶中の Li サイトあるいは Mn サイトの一部を他元素で置換し、組成式 $(\text{Li}_{1-z}\text{A}_z)_x\text{Mn}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_2$ で表されるものを使用する場合もある。このような他元素で置換した層状岩塩構造リチウムマンガン複合酸化物を合成しようとする場合について、上記(3)の方法がそのまま適用できるとは考えられてはいなかった。

【0011】本発明は、上記の従来技術の抱える問題を解決すべく、本発明者らの鋭意実験研究の結果なされたものであり、放電容量、充放電サイクル特性の良好なリチウム二次電池を構成することのできる正極活物質用リチウムマンガン複合酸化物を、非常に簡便に製造できる方法を提供することを課題としている。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明のリチウム二次電池正極活物質用リチウムマンガン複合酸化物の製造方法は、 $\text{Me}(\text{NO}_3)_m$ (Me は Mn 、 Ni 、 Co 、 Fe 、 Al 、 Ti から選ばれる 1 種以上であってすくなくとも Mn を含む、 m は Me の価数に応じた値) を水に溶解させた硝酸塩水溶液と、 AOH (A はアルカリ金属であって少なくとも Li を含む) を H_2O_2 水溶液に溶解させた水酸化物 H_2O_2 水溶液とを、 $\text{Me}:\text{A}$ がモル比で $1:2 \sim 1:10$ の割合となるように混合させ、組成式 $\text{A}_x\text{MeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0.1 \leq n \leq 1$) で表される層状岩塩構造の複合酸化物前駆体を析出させる前駆体析出工程と、前記前駆体を減圧脱水し、組成式 A_xMeO_2 で表される層状岩塩構造のリチウムマンガン複合酸化物を得る減圧脱水工程とを含んでなることを特徴とする (ただし、 $0 < x \leq 1$)。

【0013】つまり本発明のリチウムマンガン複合酸化物の製造方法は、規則配列層状岩塩構造のリチウムマンガン複合酸化物の製造方法であって、マンガン源あるいはマンガンおよびマンガンサイトを置換可能な他元素源となる硝酸塩水溶液と、リチウム源またはリチウムおよびリチウムサイトを置換可能なアルカリ金属元素源となる水酸化物の H_2O_2 水溶液とを混合し、溶液反応によって、水和水を含む前駆体を析出させ、その後、析出した前駆体から減圧脱水により水和水を除去するというものである。生成物全体の組成の均一性に優れた溶液反応を

利用し、その後、減圧脱水という安易な方法により、目的とするリチウムマンガ複合酸化物の結晶性を高めることができることで、本発明のリチウムマンガ複合酸化物の製造方法は、簡便かつ迅速に、正極活物質として実用的な性能をもつリチウムマンガ複合酸化物を製造できる方法となる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に本発明のリチウム二次電池正極活物質用リチウムマンガ複合酸化物の製造方法について、その目的物たる層状岩塩構造リチウムマンガ複合酸化物、最初に行われる析出工程、続いて行われる減圧脱水工程、製造されたリチウムマンガ複合酸化物の利用形態であるリチウム二次電池、という4つの項目に分けて説明する。

【0015】〈層状岩塩構造リチウムマンガ複合酸化物〉本発明のリチウム二次電池正極活物質用リチウムマンガ複合酸化物の製造方法が製造目的とするリチウムマンガ複合酸化物は、規則配列層状岩塩構造のリチウムマンガ複合酸化物である。この規則配列層状岩塩構造リチウムマンガ複合酸化物の結晶構造を、図1に模式的に示す。図1に示すものは、組成式 $LiMnO_2$ で表されるものの単位結晶格子である。規則配列層状岩塩構造は六方晶系に属する結晶構造でその特徴は、同一の原子が層を成し、この層が積層した結晶構造となっていることにある。層状岩塩構造 $LiMnO_2$ の場合、この層は、酸素原子からなる層、マンガ原子からなる層、そしてリチウム原子からなる層から構成され、それらが図1に示すように積層されている。この層状岩塩構造 $LiMnO_2$ は、従来からリチウム二次電池の正極活物質活物質として主流をなす $LiCoO_2$ と同じ結晶構造であり、 Li の明確なサイトが存在することで容量の大きい正極活物質となる。

【0016】本発明の製造方法が製造目的とするリチウムマンガ複合酸化物は、組成式 $LiMnO_2$ で表される化学量論組成のものに限定されない。導電性の向上、つまり負荷特性の向上という理由等から Li サイトを欠損させた組成式 Li_xMnO_2 ($0 < x < 1$) で表されるものも対象に含まれる。また、結晶構造の安定化、平均電圧の向上、エネルギー密度の増大化等の目的で、 Mn サイトの一部を他の原子 Me' で置換させた組成式 $LiMn_{1-y}Me'_yO_2$ で表されるもの、あるいは、 Li サイトの一部を他のアルカリ金属原子 A' で置換させた組成式 $Li_{1-z}A'_zMnO_2$ で表されるものも含まれる。さらに、これらを総合した、一般的な組成式 $(Li_{1-z}A'_z)_xMn_{1-y}Me'_yO_2$ で表されるものをその対象に含まれる。

【0017】これらの場合、 Li サイトの存在比つまり組成式中の x 値は、 $0 < x \leq 1$ となるが、 Li が少なくなれば放電容量が小さくなることから、実用的な正極活物質となり得るためには $0.5 \leq x \leq 1.0$ のものを製

造するのが望ましい。また、 Mn サイトの一部を他元素で置換する場合は、その置換割合つまり組成式における y の値が、 $0 < y \leq 0.5$ となるもの製造するのが望ましい。この理由は、 y の値が 0.5 を超える場合は、 Mn^{3+} が減少し、活物質としての容量が減少し過ぎるからである。なお、より結晶性が高いものを製造するのであれば、置換割合を $0 < y < 0.2$ とするのがより望ましい。さらにまた、 Li サイトの一部を他のアルカリ金属原子で置換する場合は、その置換割合つまり組成式中の z の値は、 $0 < z \leq 0.2$ とするのが望ましい。この理由は、 z の値が 0.2 を超える場合は、やはり活物質としての容量が減少し過ぎるからである。

【0018】正極活物質として使用する場合、 Mn サイトを置換させることのできる他の原子 Me' には、 Ni 、 Co 、 Fe 、 Al 、 Ti が挙げられる。これらはいずれも、3価が安定な原子であり、層状岩塩構造を安定化させるという役割を果たす。これらの中でも、 Me' に Ni を用いるのがより望ましい。 Ni は、イオン半径が Mn とほぼ等しいため、結晶に歪みをほとんど生じさせないからである。また、 Li サイトを置換させることのできるアルカリ金属 A' には、 Na 、 K 、 Pb 、 Cs が挙げられる。これらのアルカリ金属は、充放電に関係なく結晶構造における層間に存在し、常に層間のスペースを保持するという役割を果たす。これらの中でも、 A' に K を用いるのがより望ましい。 K は、イオン半径が Li の約2倍程度の大きさであり、また安価だからである。

【0019】〈析出工程〉本製造方法において最初に行われる析出工程は、 $Me(NO_3)_m$ (Me は Mn 、 Ni 、 Co 、 Fe 、 Al 、 Ti から選ばれる1種以上であってすくなくとも Mn を含む、 m は Me の価数に応じた値)を水に溶解させた硝酸塩水溶液と、 AOH (A はアルカリ金属であってすくなくとも Li を含む)を H_2O_2 水溶液に溶解させた水酸化物 H_2O_2 水溶液とを、 $Me:A$ がモル比で $1:2 \sim 1:10$ の割合となるように混合させ、組成式 $A_xMeO_2 \cdot nH_2O$ ($0.1 \leq n \leq 1$)で表される層状岩塩構造の複合酸化物前駆体を析出させるものである。

【0020】 $Me(NO_3)_m$ は、 Mn サイトを他の他元素 Me' (Ni 、 Co 、 Fe 、 Al 、 Ti から選ばれる1種以上)の原子で置換させない場合、 $Mn(NO_3)_2$ を用いればよい。 Mn サイトの一部を他元素 Me' で置換させる場合は、 $Mn(NO_3)_2$ と $Me'(NO_3)_m$ (m' は Me' の価数に応じた値)とを、 Mn と Me' とのモル比が、 $1-y:y$ (y は上記置換割合)となるように混合し、水に溶解させればよい。また、 $Me(NO_3)_m$ 水溶液の濃度は、 $0.1 \sim 1M$ であるのが望ましい。これは、 $0.1M$ 未満の場合は析出量が少なく、また、 $1M$ を超える場合は多くの酸素を発生し危険だからである。

【0021】 AOH は、 Li サイトを他のアルカリ金属元素 A' (Li を除くアルカリ金属から選ばれる1種以上)の原子で置換させない場合は、 LiOH を用いばよい。 Li サイトの一部を他のアルカリ金属元素 A' の原子で置換させる場合は、 LiOH と $\text{A}'\text{OH}$ とを、 Li と A' とのモル比が $1-z:z$ (z は上記置換割合)となるように、混合して溶解させればよい。

【0022】 AOH を溶解させる溶媒として H_2O_2 水溶液を用いるのは、水溶性の Mn^{2+} を不溶性の Mn^{3+} に酸化させるためである。この H_2O_2 水溶液の濃度は、反応の安全性を考え、 $1\sim 10\text{wt}\%$ のものを用いるのが望ましい。また H_2O_2 水溶液に溶解させる AOH の濃度は、均一な反応を行うために、 $0.2\sim 5\text{M}$ であることが望ましい。

【0023】析出工程における $\text{Me}(\text{NO}_3)_m$ 硝酸塩水溶液と AOH 水酸化物 H_2O_2 水溶液との混合割合は、析出させる複合酸化物前駆体の組成式 $\text{A}_x\text{MeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ における x の値 (A の存在割合) 応じて変更させればよい。 $0 < x \leq 1$ の範囲のものを析出させようとする場合には、 $\text{Me}:\text{A}$ がモル比で $1:2\sim 1:10$ の割合となるように混合させる。上述したように、リチウム二次電池用正極活物質として実用的な範囲である $0.2 \leq x \leq 0.7$ のものを析出させる場合には、 $\text{Me}:\text{A}$ がモル比で $1:3\sim 1:5$ の割合となるように、両者を混合させればよい。なお、この析出工程においては、従来の製造方法と異なり、 $\text{Me}(\text{NO}_3)_m$ 硝酸塩水溶液と AOH 水酸化物 H_2O_2 水溶液との混合割合の変化に対する前駆体組成式中の x の値の変化が小さく、微妙な溶液調整を必要とされないことから、本発明の製造方法は簡便な方法といえる。

【0024】析出工程は、硝酸塩水溶液と水酸化物 H_2O_2 水溶液とを均一に混合することによって行う。この均一性を確保するために、両者の混合は攪拌しながら行うことが望ましい。攪拌の方法は特に限定されるものではなく、通常の溶液を攪拌させる公知の方法に従えばよい。析出工程における反応温度は、発熱反応を伴うことから、 $10\sim 30^\circ\text{C}$ で行うのが望ましい。また、析出工程における反応時間は、 $1\sim 30$ 分間行えばよく、比較的迅速な工程となる。

【0025】この析出工程によって析出した複合酸化物前駆体は、組成式 $\text{A}_x\text{MeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0.1 \leq n \leq 1$) で表される層状岩塩構造のリチウムマンガ複合酸化物である。組成式から明かなように水和水を含んでおり、結晶性は低いため、そのまま正極活物質として用いた場合、そのリチウム二次電池はサイクル特性の悪いものとなる。なお、水和水の割合つまり組成式中の n の値は、析出における反応条件により異なるものとなり、 $0.1 \leq n \leq 1$ の範囲で定かではない。ちなみに、 0.3M の $\text{Me}(\text{NO}_3)_m$ 水溶液と 0.6M の AOH の $3\text{wt}\% \text{H}_2\text{O}_2$ 水溶液とを混合させ、 20°C の温度下、

5分間反応させた場合、 n の値は 0.6 程度となる。

【0026】析出した複合酸化物前駆体は、溶液中から濾過することにより濾別し、水洗した後乾燥を行い、次工程である減圧脱水工程に供される。なお、乾燥の方法は特に限定するものでなく、一般に行われているように、乾燥炉にて、 $50\sim 120^\circ\text{C}$ の温度下、 $60\sim 180$ 分間程度行えばよい。

《減圧脱水工程》析出工程に次いで行われる減圧脱水工程は、析出工程で析出させた複合酸化物前駆体を減圧脱水し、組成式 A_xMeO_2 で表される層状岩塩構造のリチウムマンガ複合酸化物を得る工程である。複合酸化物前駆体に含まれる水和水を除去し、最終生成物である層状岩塩構造リチウムマンガ複合酸化物の結晶性を高めることを目的とするものである。

【0027】減圧脱水は、例えば、 Ar 、 N_2 等の雰囲気中、または減圧下で、 $80\sim 200^\circ\text{C}$ の温度範囲で4時間以上行えばよい。例えば、後の実施例でも採用する条件である 10mmHg 以下に減圧し、 200°C で、6時間脱水するという減圧脱水条件は、比較的良好な電池特性が確保できるリチウムマンガ複合酸化物を製造し得る条件となる。

【0028】上記のように減圧脱水工程は、非常に安易な方法で行える。したがって、上記の析出工程と組み合わせた本発明の製造方法は、実用的で簡便な製造方法となる。なお、減圧脱水を行うことにより、前駆体に含まれていた水和水は完全に除去され、水和水のない組成式 A_xMeO_2 で表される規則配列層状岩塩構造のリチウムマンガ複合酸化物が得られる。こうして得られるリチウムマンガ複合酸化物は、結晶性が高く、正極活物質として用いた場合、そのリチウム二次電池はサイクル特性の良好な二次電池となる。

【0029】〈リチウム二次電池〉本発明の製造方法で得られた層状岩塩構造リチウムマンガ複合酸化物の利用形態であるリチウム二次電池の実施形態について説明する。一般にリチウム二次電池は、リチウムイオンを吸蔵・放出する正極および負極と、この正極と負極との間に挟まれるセパレータと、正極と負極の間をリチウムイオンを移動させる非水電解液とから構成される。本実施形態の二次電池もこの構成に従うため、以下の説明は、これらの構成要素のそれぞれについて行うこととする。

【0030】正極は、リチウムイオンを吸蔵・放出できる正極活物質に導電材および結着剤を混合し、必要に応じ適当な溶媒を加えて、ペースト状の正極合材としたものを、アルミニウム等の金属箔製の集電体表面に塗布、乾燥し、その後プレスによって活物質密度を高めることによって形成する。本実施形態においては、正極活物質は上記の製造方法で得られた組成式 A_xMeO_2 で表される層状岩塩構造のリチウムマンガ複合酸化物を用いる。 Li サイトの存在割合、 Mn サイトの他元素での置

換割合、Liサイトの他のアルカリ金属原子での置換割合によって様々なリチウムマンガ複合化合物が正極活物質となり得る。本実施形態の二次電池では、これらのうち1種類のものを正極活物質として用いることも、また2種以上のものを混合して用いることもできる。さらに、上記リチウムマンガ化合物と、既に公知となっている他の正極活物質、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等と混合して使用するものであってもよい。

【0031】正極に用いる導電材は、正極活物質層の電気伝導性を確保するためのものであり、カーボンブラック、アセチレンブラック、黒鉛等の炭素物質粉状体の1種又は2種以上を混合したものをを用いることができる。結着剤は、活物質粒子を繋ぎ止める役割を果たすもので、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂を用いることができる。これら活物質、導電材、結着剤を分散させる溶媒としては、N-メチルピロリドン等の有機溶媒を用いることができる。

【0032】本実施形態での負極は、負極活物質である金属リチウムを、一般の電池のそれと同様に、シート状にして、あるいはシート状にしたものをニッケル、ステンレス等の集電体網に圧着して形成する。負極活物質には金属リチウムに代え、リチウム合金またはリチウム化合物をも用いることができる。また負極のもう一つの態様として、負極活物質にリチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素物質を用いて負極を構成させることもできる。使用できる炭素物質としては、黒鉛、フェノール樹脂等の有機化合物焼成体、コークス等の粉状体が挙げられる。この場合は、負極活物質に結着剤を混合し、適当な溶媒を加えてペースト状にした負極合材を、銅等の金属箔集電体の表面に塗布乾燥して形成する。

【0033】炭素物質を負極活物質とした場合、正極同様、負極結着剤としてはポリフッ化ビニリデン等の含フッ素樹脂等を、溶媒としてはN-メチルピロリドン等の有機溶媒を用いることができる。正極と負極の間に挟装されるセパレータは、正極と負極とを隔離しつつ電解液を保持してイオンを通過させるものであり、ポリエチレン、ポリプロピレン等の薄い微多孔膜を用いることができる。

【0034】非水電解液は、有機溶媒に電解質を溶解させたもので、有機溶媒としては、非プロトン性有機溶媒、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、γブチロラクトン、アセトニトリル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、塩化メチレン等の1種またはこれらの2種以上の混合液を用いることができる。また、溶解させる電解質としては、溶解させることによりリチウムイオンを生じる LiI 、 LiCl

O_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiPF_6 等を用いることができる。なお非水電解液に代えて、固体電解質等を用いることもできる。

【0035】以上のものから構成される本実施形態のリチウム二次電池であるが、その形状はコイン型、積層型、円筒型等の種々のものとすることができる。いずれの形状を採る場合であっても、正極および負極にセパレータを挟装させ電極体とし、正極および負極から外部に通ずる正極端子および負極端子までの間をそれぞれ導通させるようにして、この電極体を非水電解液とともに電池ケースに密閉して電池を完成させる。

【0036】

【実施例】上記実施形態に基づき、組成式 Li_xMnO_2 で表される層状岩塩構造リチウムマンガ複合酸化物、MnサイトをNiで置換させた組成式 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ で表される層状岩塩構造リチウムマンガ複合酸化物、MnサイトおよびLiサイトをNiおよびKで置換させた組成式 $(\text{Li}_{1-z}\text{K}_z)_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ で表される層状岩塩構造リチウムマンガ複合酸化物を、それぞれ実施例として製造した。また、これらと比較するために、固相反応法によるジグザグ層状構造リチウムマンガ複合酸化物、 KMnO_4 を出発原料として2回のイオン交換反応を経る層状岩塩構造リチウムマンガ複合酸化物を、それぞれ比較例として製造した。

【0037】そして、実施例のリチウムマンガ複合酸化物に対してX線回折分析を行い、結晶構造および結晶性について確認した。また、実施例および比較例のリチウムマンガ複合酸化物をそれぞれ正極活物質用いたリチウム二次電池を作製し、それぞれの二次電池に対して充放電サイクル試験を行い、正極活物質としての特性を評価した。以下これらについて説明する。

【0038】〈実施例1〉Mnサイト、Liサイトのいずれも置換させていない層状岩塩構造リチウムマンガ複合酸化物である。まず、0.3Mの $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液100mlに0.6Mの $\text{LiOH}/3\text{wt}\%\text{H}_2\text{O}_2$ 水溶液200mlを、スタラーピース（攪拌装置）を用いて激しく攪拌させつつ5分間反応させて複合酸化物前駆体を析出させた。この前駆体を濾過、水洗後、50℃で120分間乾燥させた。乾燥させた前駆体を、10mmHg以下において、200℃で、6時間減圧脱水させて、組成式 $\text{Li}_{0.6}\text{MnO}_2$ で表されるリチウムマンガ複合酸化物の粉末を得た。これを実施例1のリチウムマンガ複合酸化物とした。

【0039】この実施例1のリチウムマンガ複合酸化物に対して、X線回折分析を行った。X線回折分析の結果、この複合酸化物は、 $a=2.86\text{Å}$ 、 $c=21.0\text{Å}$ の六方晶で指数付けができる規則配列層状岩塩構造をなしていることが確認できた。また、回折ピークの形状がシャープであり、かなり結晶性の高いものであることも確認できた。

【0040】〈実施例2〉Mnサイトの一部をNiで置換させた層状岩塩構造リチウムマンガン複合酸化物である。まず、0.3MのMn(NO₃)₂水溶液と0.3MのNi(NO₃)₂水溶液とをMn:Niがモル比で9:1、8:2となるように混合した2つの混合水溶液をそれぞれ100mlずつ調製した。それぞれの混合水溶液に0.6MのLiOH/3wt%H₂O₂水溶液200mlを、スタラーピースを用いて激しく攪拌させつつ5分間反応させて2種の複合酸化物前駆体を析出させた。これらの前駆体を濾過、水洗後、50℃で120分間乾燥させた。乾燥させたそれぞれの前駆体を、10mmHg以下において、200℃で、6時間減圧脱水させて、組成式Li_{0.5}Mn_{0.9}Ni_{0.1}O₂、Li_{0.45}Mn_{0.8}Ni_{0.2}O₂で表される2種のリチウムマンガン複合酸化物の粉末を得た。これらをそれぞれ実施例2-1、実施例2-2のリチウムマンガン複合酸化物とした。

【0041】これら実施例2のリチウムマンガン複合酸化物に対して、X線回折分析を行った。X線回折分析の結果、実施例2のそれぞれの複合酸化物は、実施例1の場合と同様の規則配列層状岩塩構造をなしていることが確認できた。実施例2-1の複合酸化物の場合は回折ピークの形状がシャープであり、実施例1の場合と同様、かなり結晶性が高いことがわかる。これに対してNiの置換割合の大きい実施例2-2の複合酸化物の場合は、回折ピークがブロードであり、結晶性が低いことがわかる。なお、実施例2-1の結晶構造におけるMn原子層(図1参照)の層間隔は7Åであることも確認できた。参考として、実施例1および実施例2-1、2-2の複合酸化物のX線回折チャートを図2に掲げる。

【0042】〈実施例3〉Mnサイトの一部をNiで置換させかつLiサイトの一部をKで置換させた層状岩塩構造リチウムマンガン複合酸化物である。まず、実施例2の場合と同様、0.3MのMn(NO₃)₂水溶液と0.3MのNi(NO₃)₂水溶液とをMn:Niがモル比で9:1、8:2となるように混合した2つの混合水溶液を調製した。次いで、0.6MのLiOH/3wt%H₂O₂水溶液と0.6MのKOH/3wt%H₂O₂水溶液とを、Li:Kがモル比で9:1となるように混合して、混合H₂O₂水溶液を調製した。

【0043】それぞれの混合水溶液100mlに混合H₂O₂水溶液200mlを、スタラーピースを用いて激しく攪拌させつつ5分間反応させて2種の複合酸化物前駆体を析出させた。これらの前駆体を濾過、水洗後、50℃で120分間乾燥させた。乾燥させたそれぞれの前駆体を、10mmHg以下において、200℃で、6時間減圧脱水させて、組成式(Li_{0.9}K_{0.1})_{0.5}Mn_{0.9}Ni_{0.1}O₂、(Li_{0.9}K_{0.1})_{0.45}Mn_{0.8}Ni_{0.2}O₂で表される2種のリチウムマンガン複合酸化物の粉末を得た。これらをそれぞれ実施例3-1、実施例3-2のリチウムマンガン複合酸化物とした。

【0044】これら実施例3のリチウムマンガン複合酸化物に対して、X線回折分析を行った。X線回折分析の結果、実施例3のそれぞれの複合酸化物は、実施例1、実施例2の場合と同様、規則配列層状岩塩構造をなしていることが確認できた。実施例3-1の複合酸化物の場合は回折ピークの形状がシャープであり、かなり結晶性が高いことが確認できた。Niでの置換割合の大きい実施例3-2の複合酸化物の場合は、回折ピークがブロードであり、結晶性が低いことが確認できた。この結果は、実施例2の場合の結果と同様のものであった。なお、実施例3-1の結晶構造におけるMn原子層(図1参照)の層間隔は7.2Åであり、実施例2-1の場合よりも層間隔が広がっていることが確認できた。これは、Liサイトの一部にLiよりも嵩高いKの原子が置換されていることをよく示している。

【0045】〈比較例1〉固相反応法により製造したリチウムマンガン複合酸化物である。LiOHとMn₂O₃とを、Li:Mnがモル比で1:1.05の割合となるように均一に混合し、この混合物を真空中で、700℃の温度下、6時間焼成した。得られたリチウムマンガン複合酸化物を比較例1のリチウムマンガン複合酸化物とした。この比較例1の複合酸化物は、組成式LiMnO₂で表されるもので、X線回折分析の結果、その結晶構造はジグザグ層状構造であることが判明した。

【0046】〈比較例2〉KMnO₄水溶液を出発物質として、イオン交換を繰り返して製造した層状岩塩構造のリチウムマンガン複合酸化物である。まず0.3MのKMnO₄水溶液に対してプロトン交換樹脂を用い、KMnO₄をHMnO₄にイオン交換した。次いで、この溶液に対して、LiOH水溶液をpH=9となるまで滴下し、LiMnO₄を調整した。このLiMnO₄水溶液を、フッ素樹脂で内張りされたオートクレーブに入れ、飽和水蒸気圧下で、160℃で3.5日間の水熱処理を行った。反応液を濾過、水洗し、濾別した結晶粉末を乾燥した。そしてさらに、10mmHg以下において、200℃で、6時間減圧脱水させて結晶中に含まれる水和水を除去した。得られたリチウムマンガン複合酸化物は、組成式Li_{0.9}MnO₂で表される層状岩塩構造のものであった。この複合酸化物を比較例2のリチウムマンガン複合酸化物とした。

【0047】〈リチウム二次電池の作製〉上記実施例および比較例のリチウムマンガン複合酸化物をそれぞれ正極活物質に用いて、金属リチウムを負極としたコイン型リチウム二次電池を作製した。この二次電池の正極は、上記それぞれのリチウムマンガン複合酸化物粉末の70重量部に、導電材としてのアセチレンブラックを25重量部、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンを5重量部混合し、2t/cm²の圧力で加圧成形したのち、真空中、200℃の温度で熱処理して作製した。非水電解液には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートと

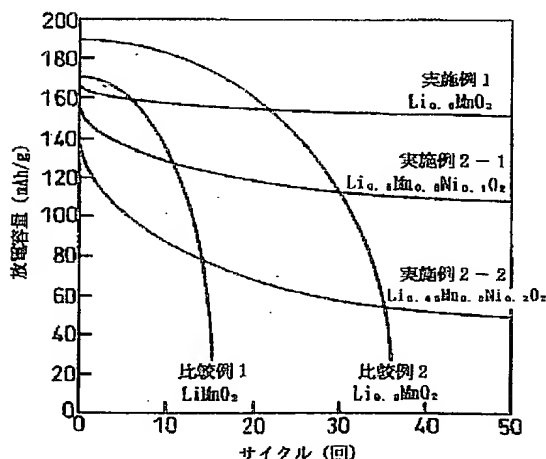
を体積比1:1に混合した混合溶媒に、 LiPF_6 を1Mの濃度で溶解させたものを用いた。

〔充放電サイクル試験〕作製したそれぞれのリチウム二次電池に対して、充放電サイクル試験を行った。試験の条件は、 60°C の温度下、電流密度 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ で終止電圧4.2Vまで充電した後、10分間休止させ、次いで電流密度 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ で終止電圧2.5Vまで放電した後、10分間休止させる工程を1サイクルとするもので、このサイクルを50サイクル以上繰り返すものとした。上記実施例、比較例のリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質に用いたそれぞれの二次電池（以下、単に実施例、比較例の二次電池という）について、各サイクルにおける放電容量を測定した。この結果を図3および図4に示す。

【0048】図3から判るように、本発明の製造方法によって製造したリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質に用いた実施例のいずれの二次電池も、従来方法によるリチウムマンガン複合酸化物を用いた2つの比較例の二次電池よりもサイクル特性が良好であると評価できる。これは、本発明の製造方法によって得られたリチウムマンガン複合酸化物の結晶構造が安定しているためであると考えられる。なお、結晶中のMnサイトのNiによる置換割合が大きい実施例2-2の二次電池は、実施例1、実施例2-1の二次電池より、若干放電容量が低下する。このことも、上記X線回折分析の結果と一致するものであることが確認できた。

【0049】図4に示す実施例3の二次電池においても、良好なサイクル特性を示していることが判る。したがって、本発明の製造方法によるリチウムマンガン複合酸化物は、Liサイトを置換する場合であっても適用可能な製造方法であることが確認できた。なお、Kを置換している分だけ、初期放電容量の低下は見られるものの、サイクル特性は安定しており、嵩高いK原子が酸素層間に保持された効果を発揮している。

【図3】



【0050】

〔発明の効果〕本発明のリチウム二次電池正極活物質用リチウムマンガン複合酸化物の製造方法は、マンガン源あるいはマンガンおよびマンガンサイトを置換可能な他元素源となる硝酸塩水溶液と、リチウム源またはリチウムおよびリチウムサイトを置換可能なアルカリ金属元素源となる水酸化物の H_2O_2 水溶液とを混合し、溶液反応によって、水和水を含む複合酸化物前駆体を析出させる析出工程と、この複合酸化物前駆体から減圧脱水により水和水を除去する減圧脱水工程とから構成される。

【0051】このような構成としたことで、本発明の製造方法は、結晶性の高い規則配列層状岩塩構造リチウムマンガン複合酸化物を、簡便かつ迅速に、製造できる方法となっている。さらに、本製造方法によって得られるリチウムマンガン複合酸化物の結晶性が高いことから、これを正極活物質として用いたリチウム二次電池は、充放電サイクル特性が良好で、実用的な性能をもつリチウム二次電池となる。

〔図面の簡単な説明〕

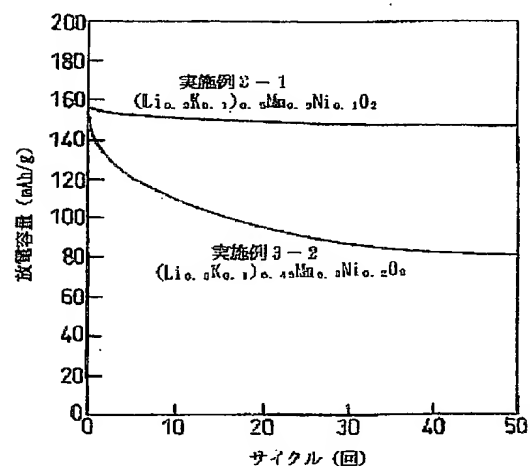
【図1】規則配列層状岩塩構造の単位結晶格子を模式的に示す。

【図2】本発明の製造方法による実施例の層状岩塩構造リチウムマンガン複合酸化物のX線回折チャートを示す。

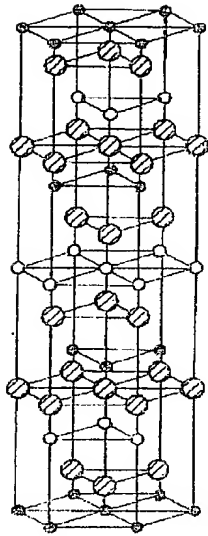
【図3】Mnサイト、Liサイトを置換させていない実施例1のリチウムマンガン複合酸化物、Mnサイトの一部をNiで置換させた実施例2のリチウムマンガン複合酸化物、および従来方法による比較例のリチウムマンガン複合酸化物を、それぞれ正極活物質に用いたリチウム二次電池のサイクル特性を示す。

【図4】Mnサイトの一部をNiで、Liサイトの一部をKで置換させた実施例3のリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質に用いたリチウム二次電池のサイクル特性を示す。

【図4】



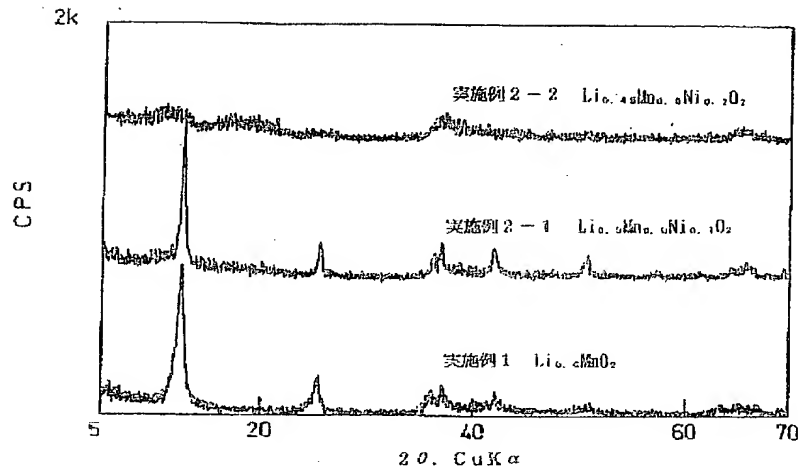
【図1】



○ O ○ Li (A) ○ Mn(Me)

R $\bar{3}m$ の空間群を持つ、規則配列
層状岩塩構造のリチウムマンガン
複合酸化物の単位結晶格子

【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

H101M 4/58
10/40

識別記号

F I

H101M 4/58
10/40

テマート (参考)

Z

(72) 発明者 右京 良雄

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

Fターム (参考)

4G002 AA06 AB02 AD02 AE05
4G048 AA04 AB02 AC06 AD04 AE05
5H003 AA02 AA04 AA08 BA01 BA03
BA05 BB01 BB04 BB05 BC01
BC06 BD00 BD03
5H014 AA02 BB01 BB05 BB06 BB08
CC01 EE08 EE10
5H029 AJ03 AJ05 AJ14 AK03 AK19
AL01 AL06 AL12 AM03 AM04
AM05 AM07